

**Cycle préparatoire de
Bordeaux (CPBx)**

**Semestre 2
MPC**

**CHIMIE ORGANIQUE
GENERALE
(4TBX209U)**

**Stéréochimie et effets électroniques
Réactivité chimique des composés
aliphatiques (alcane, alcène, alcyne) et
aromatiques (dérivés du benzène)**

TRAVAUX DIRIGES

2016-2020

Chimie Organique 1 (CO1)

Stéréochimie et effets électroniques

NOMENCLATURE

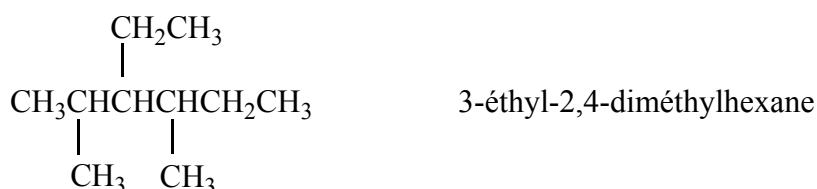
Un composé chimique a un nom précis. L'attribution de ce nom est faite selon des règles internationales de nomenclature.

Les exemples qui suivent ont pour but de découvrir certaines de ces règles et comment les utiliser.

Dans tous les exemples présentés, la nomenclature "stérique" qui décrit la structure spatiale d'un stéréoisomère ne sera pas envisagée (notions de R et S, de E et Z, de cis et trans).

Document complémentaire : "Abrégé de Nomenclature pour la Chimie Organique".

1 Hydrocarbure saturé ramifié



Choisir la chaîne carbonée la plus longue comportant le maximum de ramifications.

Numéroter la chaîne principale en utilisant la règle des indices.

Citer les substituants dans l'ordre alphabétique.

2 Hydrocarbure saturé substitué



Choisir la chaîne carbonée principale.

Numéroter la chaîne principale en utilisant la règle des indices.

Citer les substituants dans l'ordre alphabétique.

Dans le deuxième cas, il y a une ambiguïté \Rightarrow l'ordre alphabétique "impose" l'ordre numérique : 2-bromo-4-chloropentane.

3 Hydrocarbure insaturé (une seule liaison multiple)



Choisir la chaîne carbonée la plus longue comportant la liaison multiple.

Numéroter cette chaîne pour que la liaison multiple soit repérée par l'indice le plus petit possible.

4 Hydrocarbure insaturé (plusieurs liaisons multiples)



Choisir la chaîne carbonée la plus longue comportant les deux liaisons multiples.

Numéroter cette chaîne en utilisant la règle des indices.

Ce composé est un ényne : on cite toujours "ène" avant "yne" quels que soient leurs indices.

Cas particulier d'une ambiguïté : l'ordre alphabétique impose l'ordre numérique (la éne l'emporte sur la yne).



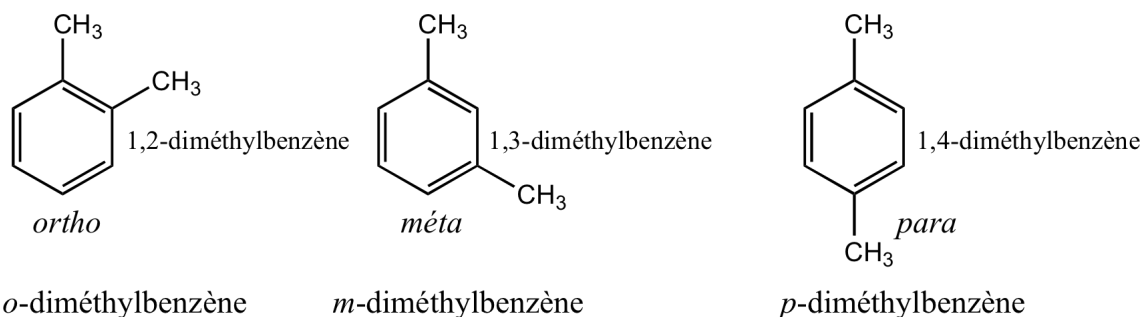
5 Liaison multiple et substituants



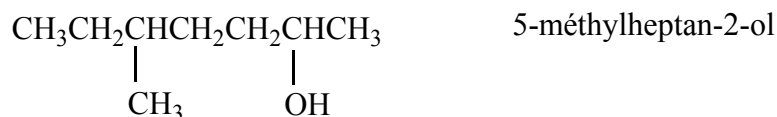
La numérotation se fait en donnant la priorité à la liaison multiple qui devra donc avoir l'indice le plus petit possible.

Les substituants "OR" sont des alkoxyes. Lorsque leur nom est trop compliqué \Rightarrow nomenclature "OXA".

6 Hydrocarbures aromatiques



7 Hydrocarbure monofonctionnel



La numérotation se fait en donnant la priorité à la fonction qui devra donc avoir l'indice le plus petit possible.

8 Hydrocarbure plurifonctionnel



La fonction principale (énoncée en suffixe) a l'indice le plus petit possible, les autres fonctions deviennent des substituants (énoncés en préfixe) et changent très souvent de nom (voir tableau du paragraphe 14).

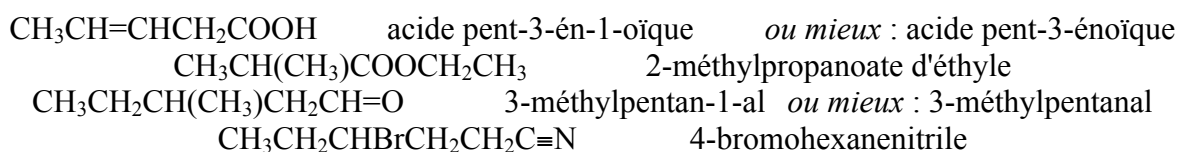
9 Hydrocarbure insaturé fonctionnel substitué



La chaîne principale est la chaîne la plus longue comportant simultanément la fonction et la liaison multiple.

Elle est numérotée en donnant la priorité à la fonction (indice le plus petit).

10 Acides, esters, aldéhydes et nitriles



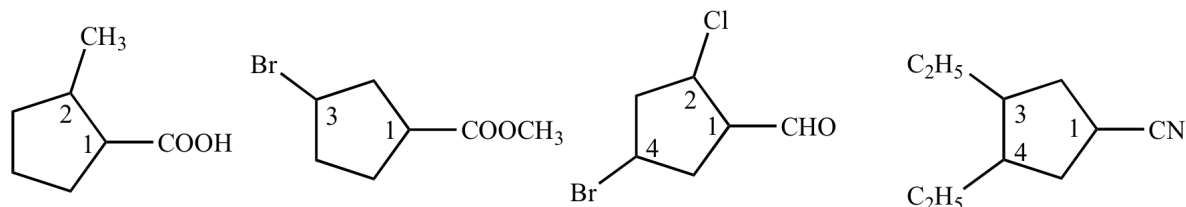
Dans ces quatre exemples, les fonctions acide, ester, aldéhyde et nitrile sont la fonction principale.

La chaîne carbonée la plus longue comportant cette fonction sera la chaîne principale.

Le carbone fonctionnel participe pour donner le nom à cette chaîne.

Ce carbone fonctionnel est le numéro 1.

11 Acides, esters, aldéhydes et nitriles portés par un cycle



Le carbone fonctionnel ne participe pas pour donner le nom à la chaîne.

Le carbone du cycle qui porte le carbone fonctionnel devient le 1.

acide 2-méthylcyclopentanecarboxylique
3-bromocyclopentanecarboxylate de méthyle
4-bromo-2-chlorocyclopentanecarbaldéhyde
3,4-diéthylcyclopentanecarbonitrile.

12 Nomenclature 'oxa'

Elle concerne les éthers.



L'oxygène est remplacé virtuellement par un $-\text{CH}_2-$. Le composé est renommé dans ces conditions en précisant qu'il y a le substituant oxa (oxygène). Les règles habituelles sont toujours appliquées.

O remplacé par $\text{CH}_2 \Rightarrow$ 4-bromo-oct-2-ène (sans tenir compte du substituant oxa)

Le O substitue le carbone 6 \Rightarrow **4-bromo-6-oxa-oct-2-ène.**

13 Nomenclature 'oxo'

Elle concerne les cétones lorsque cette fonction devient un substituant.

Le principe est le même que pour la nomenclature oxa.



14 Tableau fonction – substituants (classement par ordre de priorité décroissante)

Lorsqu'il y a plusieurs fonctions présentes dans une molécule, une seule d'entre elles est considérée comme la fonction principale (énoncée en suffixe dans le nom), les autres deviennent des substituants (énoncés en préfixe dans le nom).

Exception : plusieurs fois la même fonction $\Rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow$ pentane-1,5-diol.

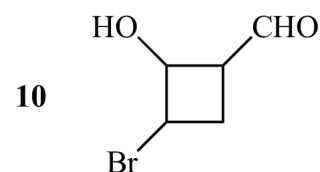
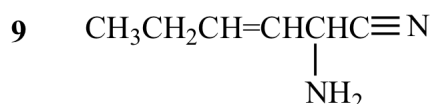
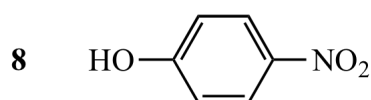
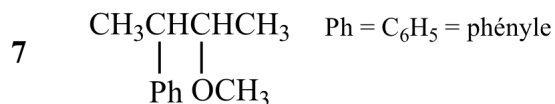
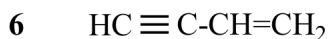
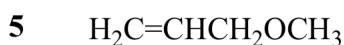
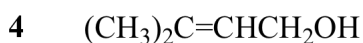
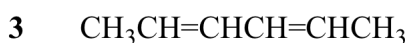
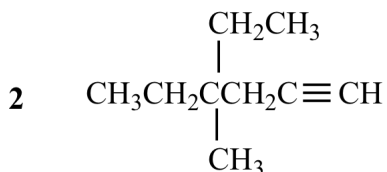
	FONCTION (suffixe)	SUBSTITUANT (préfixe)
$-\text{C}\equiv\text{N}$	nitrile	cyano
$-\text{CH}=\text{O}$	aldéhyde	formyl
$-\text{C}(\text{R})=\text{O}$	cétone	oxo
<i>cas particulier : - $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$</i>	<i>méthylcétone</i>	<i>acétyl</i>
$-\text{OH}$	alcool	hydroxy
$-\text{NH}_2$	amine	amino

☛ : exercice indispensable

Nomenclature

☛ Exercice 1

Donner le nom des composés suivants :



☛ Exercice 2

Donner la structure des composés suivants :

1. Acide 3-chloropropanoïque
2. 1-propyl-2,4-diméthylcyclohexène
3. éthanoate d'éthyle
4. 2-méthylpent-4-éanal
5. 3,3-diméthyl-4-éthylhexane

Exercice 3

Ecrire une structure pour chacun des composés suivants. Expliquer pourquoi leur nom est inacceptable et en donner le nom correct.

1. 1-méthylpentane
2. -2-éthylbutane
3. 2,3-dichloropropane
4. 1,4-diméthylcyclobutane
5. 1,1,3-triméthylpropane

Exercice 4

On appelle phéromones les composés chimiques utilisés dans la nature pour la communication. Celui qu'emploie la femelle du tigre pour attirer le mâle est un alcane, le 2-méthylheptadécane. Ecrire sa formule.

Formule Brut et Degré d'insaturation

Exercice 1

A un composé ne comportant que C, H, O et N correspond l'analyse élémentaire suivante :
 $\%C = 40,45$; $\%H = 7,87$; $\%O = 35,96$; $\%N = 15,73$.

En donner une formule brute sachant que la masse molaire est de 89g/mol. L'analyse fonctionnelle (et spectrale) met en évidence :

- une fonction acide carboxylique
- une fonction amine primaire
- un hydrogène tertiaire

Donner une formule développée de ce composé.

Exercice 2

Degré d'insaturation (ou de cycle) d'une molécule.

En TD seront données les informations suivantes :

- définition
- méthode de calcul
- possibilités structurales pour un $DI = 0, 1, 2$, et cas du benzène.

Applications : calculer le degré d'insaturation des espèces suivantes et préciser si ce sont des molécules ou des fragments de molécule.



Exercice 3

Parmi les formules brutes suivantes, quelles sont celles qui peuvent présenter un cycle benzénique et le cas échéant indiquer les structures de tous les isomères porteurs de groupement phényle. On calculera préalablement le degré d'insaturation.

1. C_7H_8
2. C_7H_6O
3. C_7H_5N

STEREOISOMERIE : CONFORMATION

👉 Exercice 1

Représenter en Cram les molécules suivantes : l'acide acétique, le but-3-èn-2-one et l'acrylonitrile.

Quelle est l'hybridation de chaque atome de carbone de ces molécules ?

👉 Exercice 2

Représenter en projection de Newman les conformations remarquables du butan-2-ol en regardant selon la liaison C₂-C₃. Tracer le diagramme d'énergie correspondant sachant que les énergies d'interactions éclipsées et décalées (alternées) sont les suivantes :

entre	Eclipsées (kJ.mol ⁻¹)	Décalées (kJ.mol ⁻¹)
CH ₃ et CH ₃	20,9	4,2
CH ₃ et OH	14,6	2,5
CH ₃ et H	6,3	1,2
OH et H	5,0	0,4
H et H	4,2	0

👉 Exercice 3

Représenter les conformations chaises du bromocyclohexane en perspective et en projection de Newman.

Préciser quelle est la conformation privilégiée.

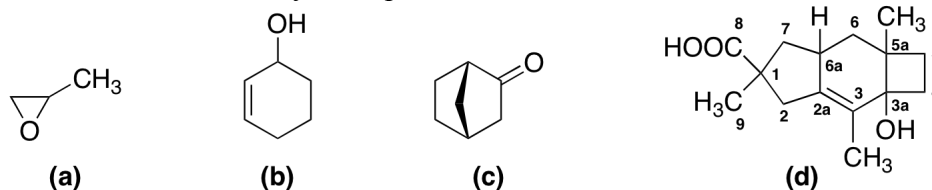
Exercice 4

Expliquer pourquoi l'une des conformations chaise du 1,3-diméthyl cyclohexane cis est plus stable que l'autre, ce qui n'est pas le cas du 1,3-diméthyl cyclohexane trans. C'est l'inverse avec les isomères 1,2 et 1,4, pourquoi ?

Configuration – Enantiométrie

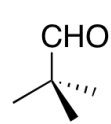
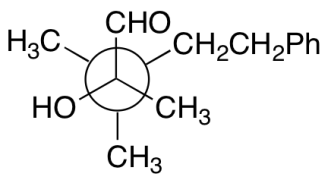
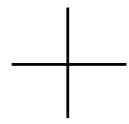
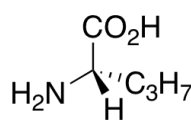
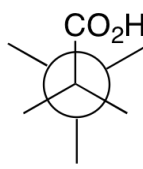
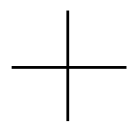
Exercice 1

Indiquer les atomes de carbone asymétriques des structures suivantes :



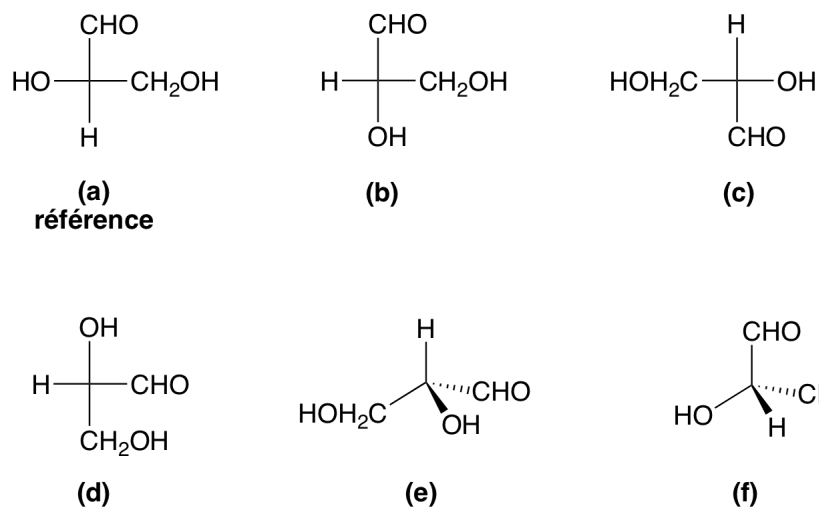
Exercice 2

Compléter les représentations des composés (a) et (b) proposées ci-dessous :

Représentation en perspective	Projection de NEWMAN	Vraie projection de FISCHER
		
		

Exercice 3

A l'aide des projections de type Fischer et en utilisant les manipulations possibles sur ce type de projection, indiquer quelles sont les relations de stéréoisométrie (identiques ou énantiomères) entre les molécules suivantes :



Configuration absolue – Nomenclature R/S

Exercice 1

Classer les substituants suivants selon la règle séquentielle C.I.P. :

Série n° 1 :

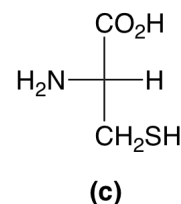
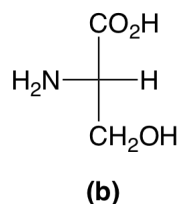
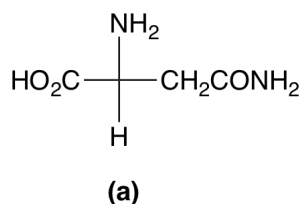
-CH₃ ; -C₂H₅ ; -Br ; -Cl ; -OH ; -CH(CH₃)₂ ; -CH₂CH₂CH₃ ; -OCH₃ ; -NHC₂H₅ ; -SH ; -COOH ; -COCl

Série n° 2 :

-CH=CH₂ ; -C≡CH ; -C(CH₃)₃ ; -C₆H₅

Exercice 2

Indiquer si les composés suivants sont *R* ou *S* :



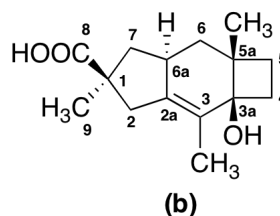
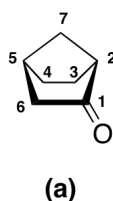
Exercice 3

Ecrire les dérivés suivants en projection de Fischer :

- (*S*)-alanine (acide 2-aminopropanoïque)
- (*R*)-1-phényléthanol
- (*S*)-3-méthylpent-1-ène

Exercice 4

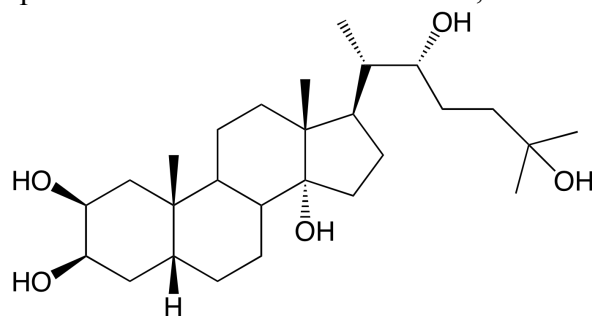
Indiquer la configuration (*R* ou *S*) des centres asymétriques des composés suivants :



Exercice 5

Les polarimètres sont si sensibles qu'ils peuvent mesurer des rotations de millièmes de degrés, ce qui peut être un avantage important lorsqu'on dispose de petites quantités de produit. Par exemple, lorsque 7 mg d'ecdysone, une hormone d'insecte qui contrôle la mue du bombyx, un

papillon de nuit, sont dissous dans 1 mL de chloroforme et sont placés dans une cellule de 2 cm de longueur, le pouvoir rotatoire observé est de $+0,087^\circ$. Calculez le $[\alpha]_D$ de l'ecdysone.



Exercice 6

La formule brute de l'adrénaline naturelle déterminée par microanalyse est $C_9H_{13}NO_3$. Cette molécule, employée en médecine à un pouvoir rotatoire spécifique de $[\alpha]_D^{25^\circ C} = -50^\circ$. Elle est donc optiquement active. Pour déterminer la configuration absolue de son ou ses centres stéréogéniques, une analyse cristallographique à l'aide de rayons X peut être réalisée. Un cliché cristallographique comportant une représentation ORTEP de la molécule d'adrénaline protonée vous sont proposés ci-après :

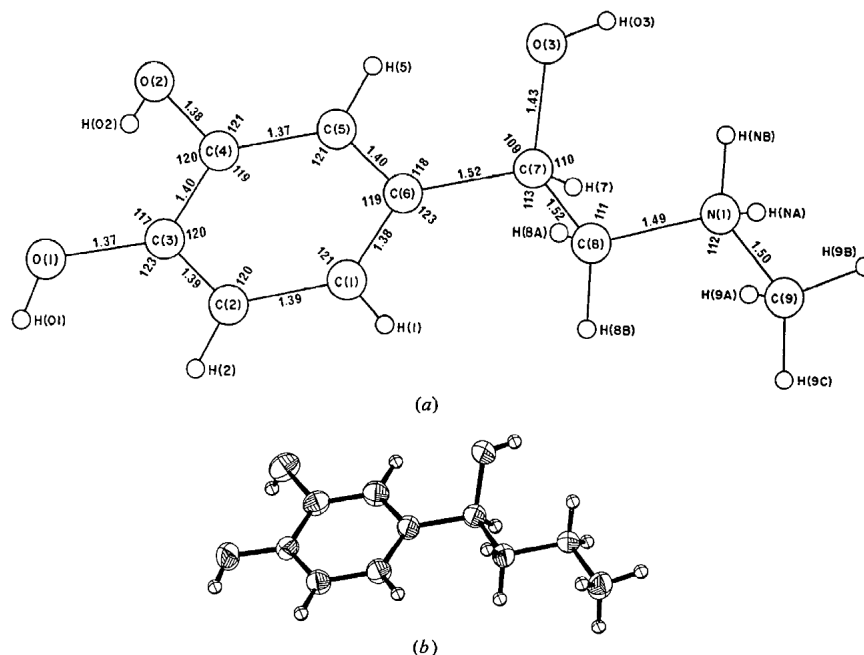


Fig. 1. (a) The numbering of the atoms and major bond distances and bond angles in the (-)-adrenaline molecule. (b) The thermal ellipsoids for the non-hydrogen atoms, scaled to 50% probability (bottom) were drawn using the plotting program ORTEP (Johnson, 1965).

A partir du cliché, dessiner cette structure à l'aide d'une représentation de Cram.

Déterminer la configuration absolue du stéréocentre.

Pouvait-on prévoir ce résultat à partir du pouvoir rotatoire spécifique ? justifier votre réponse.

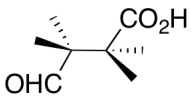
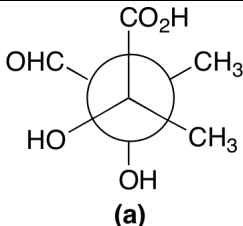
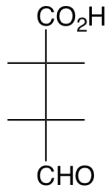
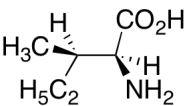
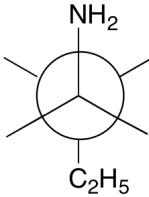
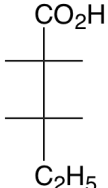
L'énantiomère de l'adrénaline naturelle ne présente pas d'intérêt médical et est, en fait toxique.

Peut-on prévoir la configuration absolue du centre stéréogénique et le pouvoir rotatoire absolu de cette molécule ? justifier votre réponse.

Diastéréoisomérie

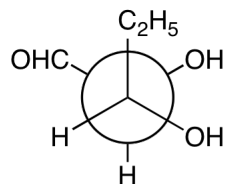
Exercice 1

Compléter les représentations des composés (a) et (b) proposées ci-dessous :

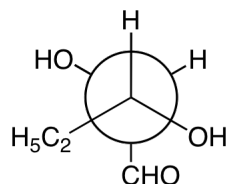
Représentation en perspective	Projection de Newman	Projection de Fischer
	 <p style="text-align: center;">(a)</p>	
 <p style="text-align: center;">(b)</p>		

Exercice 2

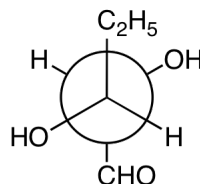
A partir des représentations de Newman suivantes :



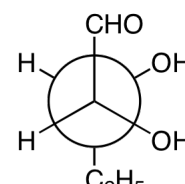
(a)



(b)



(c)



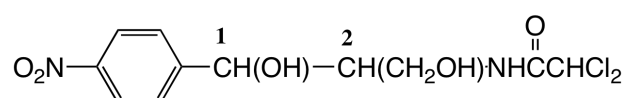
(d)

1- Indiquer, pour chaque composé, s'il est érythro ou thréo.

2- Définir les relations de stéréoisomérie (identiques, énantiomères ou diastéréoisomères) existant entre ces structures.

Exercice 3

L'antibiotique qu'est le chloramphénicol a la formule suivante :



Le stéréoisomère (RR) est l'antibiotique le plus actif, beaucoup plus que son diastéréoisomère dont la configuration en C2 est S, tandis que leurs énantiomères sont totalement inactifs.

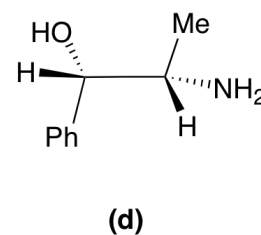
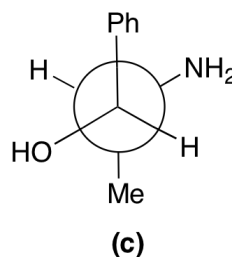
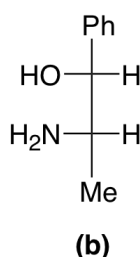
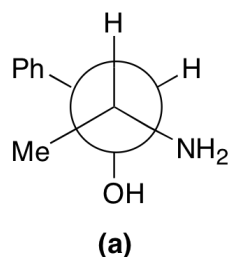
Ecrire en projections de Fischer ces quatre structures en indiquant les configurations absolues des carbones asymétriques.

Exercice 4

L'éphédrine est un composé naturel qui accroît fortement la tension artérielle. Il a pour formule $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NHCH}_3)\text{-CHOH-C}_6\text{H}_5$. Donner la représentation de Fischer de tous les stéréoisomères de ce composé en précisant les configurations absolues des carbones asymétriques. Indiquer ensuite la représentation de Newman d'un conformère stable de l'éphédrine de configuration absolue *RR*.

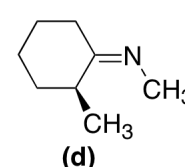
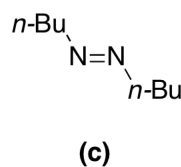
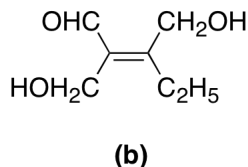
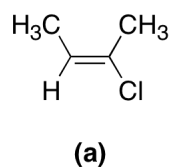
Exercice 5

A partir des projections de Fischer, définir les relations de stéréoisométrie (identiques, énantiomères ou diastéréoisomères) existant entre les structures suivantes :



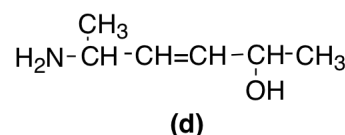
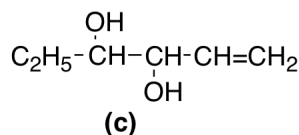
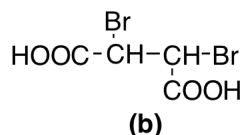
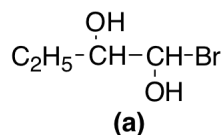
Exercice 6

Déterminer la configuration *Z/E* des composés insaturés suivants :



Exercice 7

Dénombrer les stéréoisomères des composés ci-après :



Exercice 8

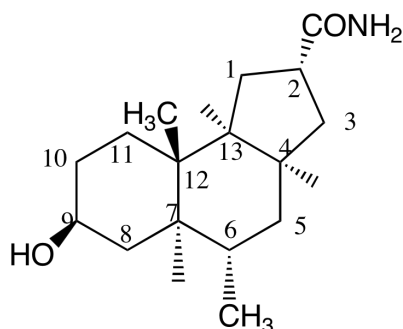
On considère l'acide (*Z*, 4*R*, 5*R*)-4-amino-2,5-diméthylhept-2-énoïque

- 1- Représenter ce composé dans l'espace
- 2- Nommer son énantiomère

REVISIONS

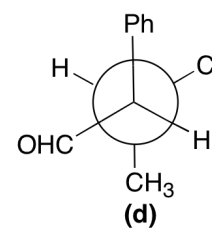
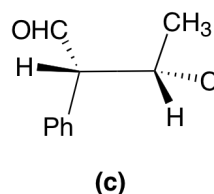
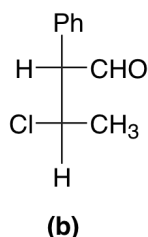
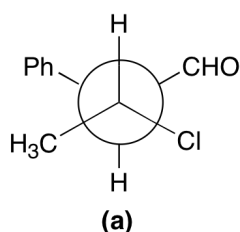
Exercice 9

1. Combien de centres stéréogènes possède la Strebnine représentée ci-dessous ?
2. Combien de diastéréoisomères de la Strebnine?
3. Donner la configuration absolue de tous les centres stéréogènes en justifiant.



Exercice 10

A partir des vraies projections de Fischer, définir les relations de stéréoisométrie (identiques, énantiomères ou diastéréoisomères) existant entre les structures suivantes :

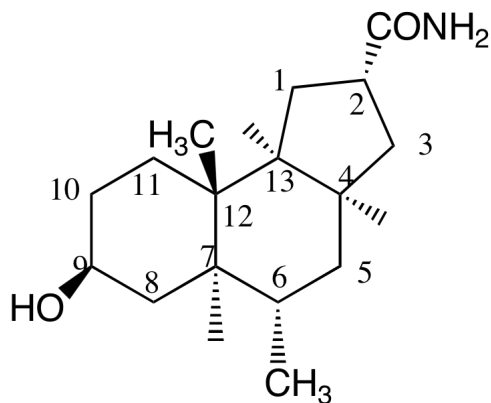


Exercice 11

Représenter en projection de Newman les conformations remarquables du 3-méthylpentan-2-ol en regardant selon la liaison C₂-C₃. Tracer le diagramme d'énergie correspondant sachant que les énergies d'interactions éclipsées et décalées sont les suivantes :

entre	Eclipsées (kJ.mol ⁻¹)	Décalées (kJ.mol ⁻¹)
CH ₃ et CH ₃	20,9	4,2
CH ₃ et OH	14,6	2,5
CH ₃ et H	6,3	1,2
OH et H	5,0	0,4
H et H	4,2	0

Exercice 12



4. Combien de centres stéréogènes possède le Kalihinol C (les indiquer sur le dessin) ?
5. Combien de diastéréoisomères du Kalihinol C peuvent exister ?
6. Donner la configuration absolue des centres C1, C4 et C5.

Exercice 13

Calculer le degré d'insaturation des espèces suivantes et préciser si ce sont des molécules ou des fragments de molécule.



Exercice 14 Compléter les représentations proposées ci-dessous :

Représentation en perspective	Projection de Newman	Projection de Fischer

Exercice 15

Représenter en projection de Newman les conformations remarquables du 3-méthylbutan-2-ol en regardant selon la liaison C₂-C₃. Tracer le diagramme d'énergie correspondant sachant que les énergies d'interactions éclipsées et décalées sont les suivantes :

entre	Eclipsées (kJ.mol ⁻¹)	Décalées (kJ.mol ⁻¹)
CH₃ et CH₃	20,9	4,2
CH₃ et OH	14,6	2,5
CH₃ et H	6,3	1,2
OH et H	5,0	0,4
H et H	4,2	0

Exercice 16

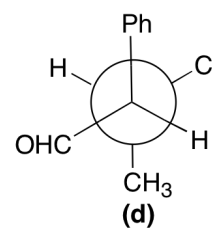
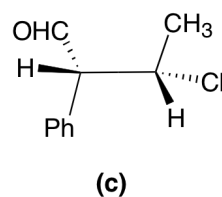
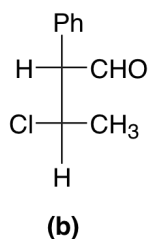
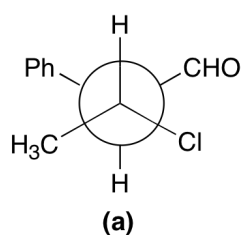
On considère l'acide (*E*, 4*S*, 5*R*)-4-amino-2-fluoro-5-méthylhept-2-énoïque **A**

1- Nommer son énantiomère

2- Représenter le composé **A** dans l'espace

Exercice 17

1. A partir des vraies projections de Fischer, définir les relations de stéréoisométrie (identiques, énantiomères ou diastéréoisomères) existant entre les structures suivantes :



2. Nommer (c)

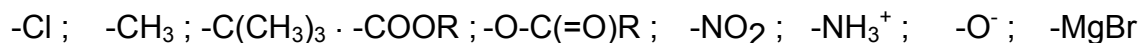
Effet inductif et conséquences

Exercice 1 :

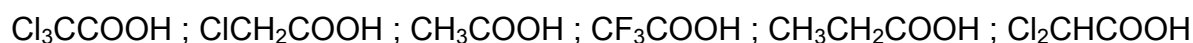
1- En utilisant la convention δ^+/δ^- , indiquer la polarité des liaisons dans les molécules suivantes :



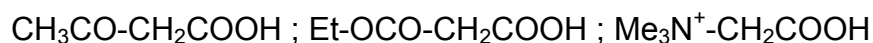
2- Préciser le signe et le sens des effets inductifs des groupes suivants :



3- Attribuer, à chacun des acides carboxyliques suivants, son pK_A (dans l'eau à 25°C). Justifier.



pK_A : 0,2 ; 4,76 ; 4,87 ; 1,25 ; 2,87 ; 0,7.



pK_A : 1,83 ; 3,35 ; 3,58.

Mésomérie : formules limites et conséquences

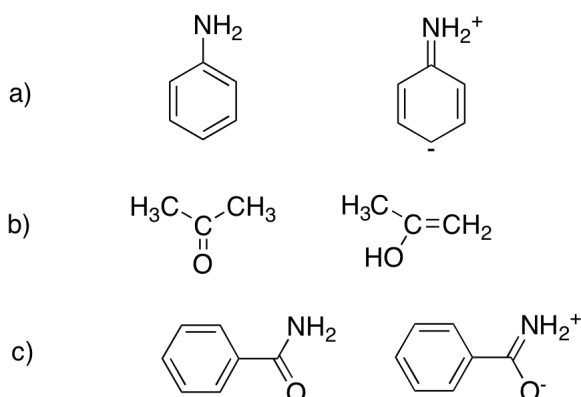
Exercice 1 :

Ecrire les formules limites les plus vraisemblables des composés suivants :



Exercice 2 :

Les paires suivantes sont-elles des formules limites?



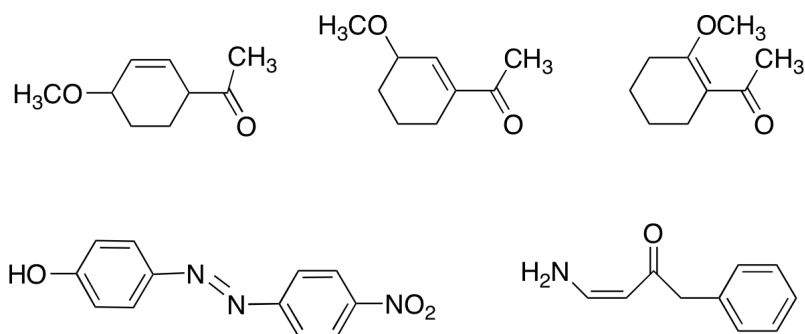
Effet Mésomère

Exercice 1 :

Ecrire les autres formules limites les plus vraisemblables des composés suivants et en déduire le sens des effets mésomères des substituants. Faire un tableau récapitulatif des effets M et I des substituants rencontrés.

$C_6H_5OCH_3$; C_6H_5CN ; $C_6H_5COOCH_3$; $C_6H_5OCOCH_3$; $C_6H_5NR_3^+$; $C_6H_5CH_3$;

$C_6H_5CF_3$; $CH_2=CH-CH_2-O^-$; $CH_2=CH-O^-$;



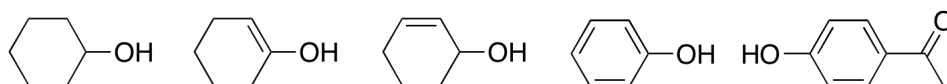
Exercice 2 :

Ecrire les formules limites les plus vraisemblables des composés suivants et représenter leur modèle orbitalaire :



Exercice 3 :

a) Comparer l'acidité des composés suivants :



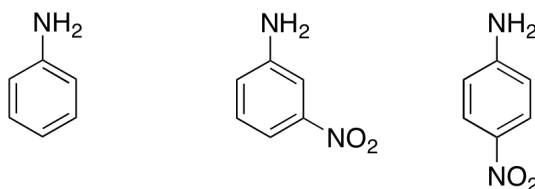
Parmi les bases conjuguées de ces composés, quelle est la plus faible et quelle est la plus forte ?

b) Attribuer, à chacune des amines suivantes, son pK_A (dans l'eau à $25^\circ C$: $pK_A + pK_B = 14$). Expliquer.



pK_A : 10,54 ; 9,25 ; 4,60 ; 10,68 .

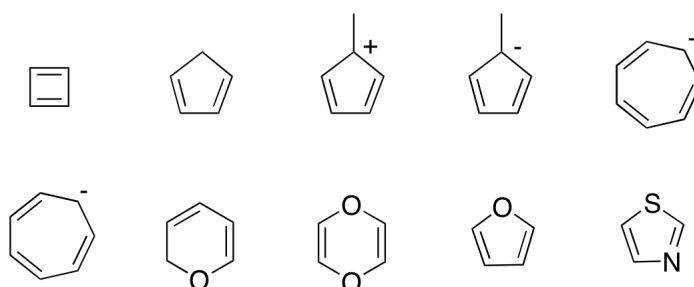
c) Classer par ordre de basicité décroissant les trois composés suivants.



Aromaticité

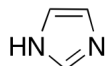
Exercice 1 :

Parmi les composés suivants, quels sont ceux qui présentent un caractère aromatique? On s'aidera du modèle orbitalaire dans le cas des hétérocycles.



Exercice 2 :

L'imidazole possède une structure plane. Sa formule peut s'écrire de la façon suivante :

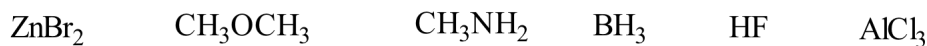


- 1 - Quel est l'état d'hybridation des différents atomes de la molécule ?
- 2 - représenter un modèle orbitalaire de cette molécule
- 3 - Indiquer la répartition des électrons dans les orbitales des deux atomes d'azote.
- 3 - Ecrire les différentes formes mésomères limites de l'imidazole.
- 4 - Expliquer l'existence de l'ion $(C_3N_2H_5)^+$, acide conjugué de l'imidazole.

Réactifs

Exercice 1 :

Parmi les composés suivants, lesquels ont des propriétés acides de Lewis, lesquels ont des propriétés bases de Lewis, ou les deux?



Exercice 2 :

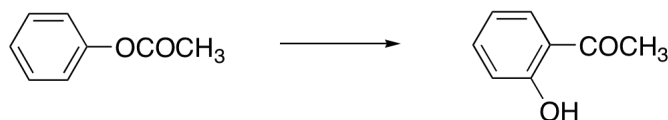
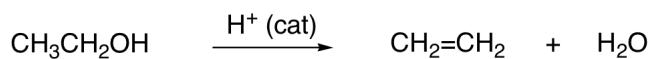
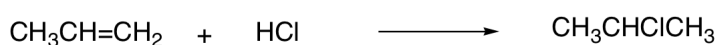
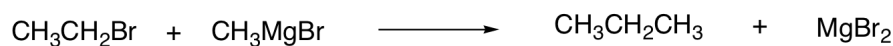
Parmi les entités suivantes, lesquelles ont des propriétés nucléophiles, lesquelles ont des propriétés électrophiles, ou les deux?

NH_3 ; NO_2^+ ; BF_3 ; OH^- ; H^+ ; CH_4 ; H_2O ; CH_3^+ ; CN^- ; HSO_3^- ; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Réactions

👉 Exercice 1 :

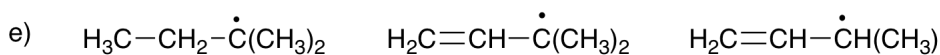
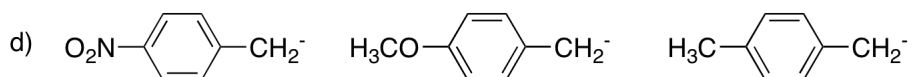
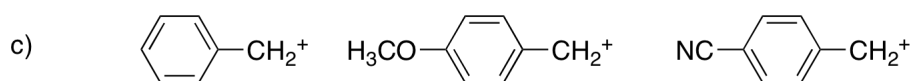
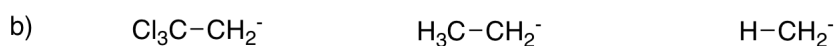
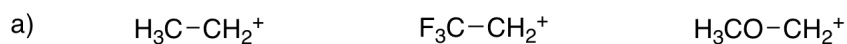
Qualifier les réactions suivantes d'après leur bilan



Intermédiaires réactionnels

👉 Exercice 1 :

Comparer les stabilités relatives des intermédiaires réactionnels suivants :



Réactivité chimique des composés aliphatiques (alcanes, alcènes, alcynes) et aromatiques (dérivés du benzène)

ASPECTS CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES

🔴 **Exercice 1** : Etude de la réaction chimique suivante :



Données expérimentales

Expérience n°	$[\text{CH}_3\text{Cl}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{OH}^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	V_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,001	1	$4,9 \cdot 10^{-7}$
2	0,002	1	$9,8 \cdot 10^{-7}$
3	0,001	2	$9,8 \cdot 10^{-7}$
4	0,02	2	$19,6 \cdot 10^{-7}$

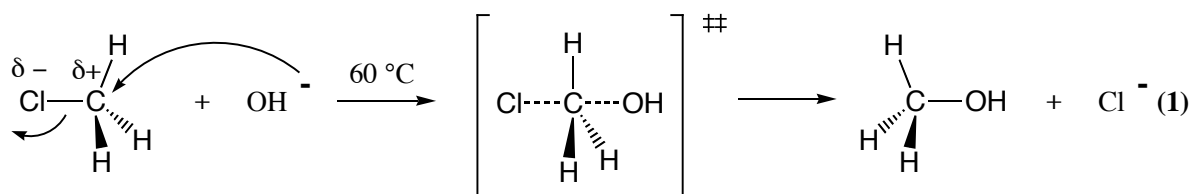
a) Etude cinétique :

La vitesse de la réaction v est définie par : $v = k [\text{CH}_3\text{Cl}]^x [\text{OH}^-]^y$
où k est la constante de vitesse de la réaction, x l'ordre partiel par rapport au réactif CH_3Cl et y l'ordre partiel par rapport à l'ion hydroxyde.

Déterminez k , x et y puis donnez la loi de vitesse régissant la réaction (1).

b) Diagramme énergétique de la réaction (1):

Sachant que le mécanisme de la réaction (1) est le suivant, est-ce qu'il comporte un intermédiaire réactionnel ? si oui, lequel et justifiez.



Dessinez le diagramme énergétique détaillé de la réaction (1), sachant que l'énergie d'activation E_a de la réaction est de 103 kJ/mol.

c) Calculez la constante thermodynamique K de la réaction (1), sachant que son enthalpie libre est -100 kJ/mol. Que peut-on en déduire sur l'avancement de la réaction.

ALCANES : SUBSTITUTION RADICALAIRE

☛ **Exercice 1 :** les trois isomères (A, B, C) du pentane sont indépendamment chlorés à 300°C. Le composé A donne trois monochloropentanes différents, B donne un monochloropentane et C donne quatre monochloropentanes différents. Trouver les structures de A, B, C.

☛ **Exercice 2 :** la chloration du 2-méthylbutane (isopentane) à 300°C, sous rayonnement, fournit un mélange d'isomères de position monochlorés dans les proportions suivantes :

30% de 1-chloro-2-méthylbutane

15% de 1-chloro-3-méthylbutane

33% de 2-chloro-3-méthylbutane

22% de 2-chloro-2-méthylbutane.

- Ecrire schématiquement le mécanisme général de la réaction et déduire des pourcentages précédents la réactivité comparée des carbones à la chloration, selon leur degré de substitution. Justifier cette sélectivité.
- En déduire quels seront les pourcentages respectifs des isomères obtenus dans la monochloration du 2,2,4-triméthylpentane

☛ **Exercice 3 :** On considère la réaction du difluor, du dichlore et du diiode à haute température avec le méthane.

En utilisant les données thermochimiques ci-dessous, préciser le bilan énergétique pour ces réactions (*on négligera les réactions d'amorçage et de terminaison*).

L'un de ces halogènes est en fait pratiquement inerte vis-à-vis du méthane tandis qu'un autre donne une réaction de perhalogénéation (halogénéation totale).

- Expliquer ces résultats expérimentaux
- Quelles conditions faudra-t-il utiliser pour s'arrêter à la monohalogénéation

Valeurs des enthalpies de formation standard en KJ/mole

C-H : -414

C-F : -426

C-Cl : -332

C-Br : -267,5

C-I : -226

F-F : -155

Cl-Cl : -242,5

Br-Br : -192

I-I : -150

H-F : -564

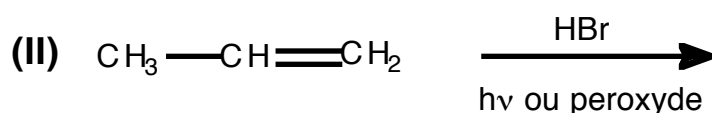
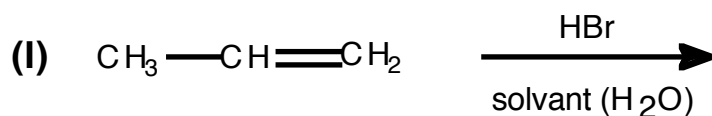
H-Cl : -430,5

H-Br : -363

H-I : -297

ALCENES-ALCYNES : addition radicalaire et électrophile

🔴 **Exercice 1** : l'acide bromhydrique peut donner deux types de réactions avec le propène :



- Déterminer le(s) produit(s) de chacune des réactions
- Justifier, à l'aide du mécanisme, que (I) et (II) conduisent aux mêmes produits.
- Quels sont les produits majoritaires pour les deux réactions (I et II). Justifier.

🔴 **Exercice 2** : l'isobutène (2-méthylpropène) traité à 25°C par HBr concentré conduit essentiellement à deux produits isomères (**A** et **B**) de masse moléculaire 137 g/mol.

- Déterminer les produits de réaction **A** et **B** sachant que **B** est très majoritaire.
- Justifier la plus grande proportion de **B** (99%) par rapport à **A** (1%).

L'isobutène traité séparément à 25°C par l'acide acétique en présence d'acide sulfurique dans l'eau conduit à deux produits **C** (C₄H₁₀O) et **D** (C₆H₁₂O₂).

- Expliquer la formation de **C** et **D**
- Comment modifier les proportions de **C** et **D**.

L'isobutène traité par le borane, sous sa forme dimère (B₂H₆), conduit à un alkylborane qui, oxydé par H₂O₂ et hydrolysé, donne un composé **E**, isomère de **C**.

- Quelle est la nature de **E**
- Justifier l'action du borane
- Quel est l'intérêt en synthèse de cette utilisation des boranes.

🔴 **Exercice 3** : un composé éthylénique **A** donne, par ozonolyse, uniquement de la méthyléthyl-cétone. Ce composé **A** soumis à l'addition de Br₂, fournit un seul produit indédoublable **B**. Dans un deuxième temps, on opère cette addition de dibrome en présence de NaI en solution dans le méthanol. Trois produits sont obtenus (**B**, **C**, **D**)

- Déterminer la structure de **A** ainsi que sa stéréochimie
- Expliquer la formation de **B**, **C**, **D** à l'aide du mécanisme de la réaction.
- Quels critères permettent de prévoir les proportions de **B**, **C** et **D**

🔴 **Exercice 4** : un composé **A** de formule brute C₄H₈ existe sous forme de stéréoisomères **A**₁ et **A**₂. Par oxydation ménagée avec KMnO₄ dilué, **A**₁ donne un mélange de deux formes optiquement actives d'un composé C₄H₁₀O₂. Ces deux mêmes formes sont obtenues par réaction de **A**₂ avec l'acide perbenzoïque et hydrolyse en milieu basique du produit formé. Ce même isomère **A**₂, par oxydation au moyen de KMnO₄ dilué, donne une forme inactive du composé C₄H₁₀O₂.

- Identifier les deux isomères **A**₁ et **A**₂

- b) Retracer les réactions décrites précédemment en expliquant les différences intervenant dans les deux réactions d'oxydation.

☛ **Exercice 5 :** le pent-1,3-diène donne une réaction de Diels-Alder avec le maléate de méthyle ($\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$).

Déterminer la structure du produit d'addition.

Ce même composé (diène) est mis à réagir avec une quantité équimolaire de HCl.

- a) Quel est le produit majoritaire de réaction. Justifier.
 b) Doit-on attendre des différences lorsque la réaction précédente est conduite à -80°C ou à $+40^\circ\text{C}$. Pourquoi?

☛ **Exercice 6 :**

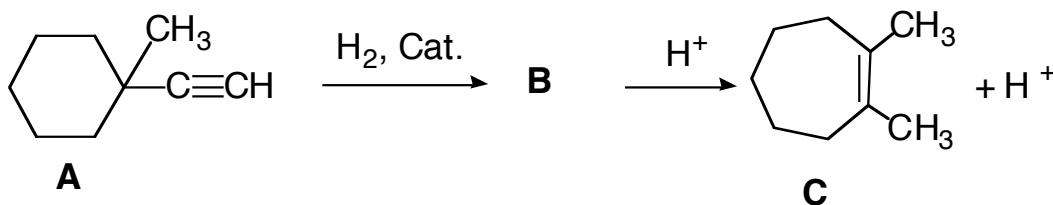
On se propose de préparer de la butanone.

- a) A partir de quels composés acétyléniques peut-on l'obtenir, par hydratation.
 b) Proposer une autre méthode de synthèse à partir d'un composé éthylénique.

☛ **Exercice 7 :**

Un équivalent de H_2 réagit avec l'alcyne **A** en présence d'un catalyseur pour donner un composé **B**. Ce dernier en milieu acide conduit au 1,2-diméthylcycloheptène **C**.

Expliquer la formation de **B**, **C**, à l'aide du mécanisme de la réaction.



ARENES : SUBSTITUTION ELECTROPHILE

☛ **Exercice 1 :** un mélange équimolaire de benzène et de toluène est traité à froid par le dibrome en présence de AlCl_3 :

- Quels produits obtient-on et par quel mécanisme?
- Quel sera le produit obtenu en plus forte proportion?
- Pourquoi dans les mêmes conditions obtiendrait-on des produits bromés avec BrCl et des produits iodés avec ICl ?
- On observe que le mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène) subit une mono-substitution par le brome (dans CCl_4 à 10°C) sans intervention d'acide de Lewis. Justifier et indiquer le nom du produit formé et les raisons pour lesquelles la réaction ne donne pas de composés de polysubstitution.

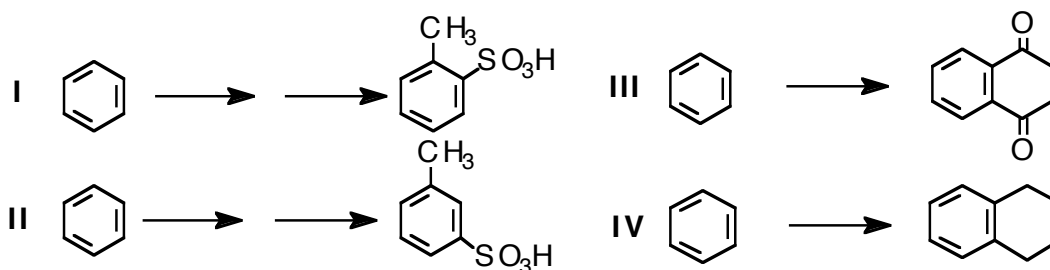
☛ **Exercice 2 :** quels produits obtient-on et par quel mécanisme quand on fait agir sur du benzène:

- Du chlorure de cyclohexyle en présence de BF_3 .
- Du cyclohexène en présence de H_3PO_4 .
- De l'anhydride succinique en présence de AlCl_3 .
- Du 2,5-diméthylhexa-1,5-diène en milieu H_2SO_4 .
- Du tertiobutanol en milieu H_2SO_4

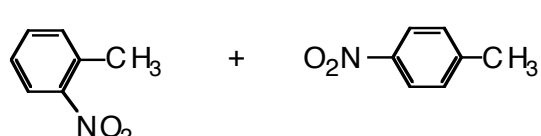
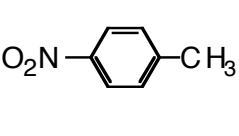
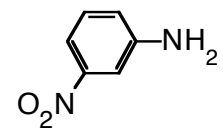
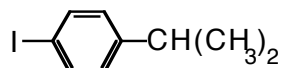
☛ **Exercice 3 :** réactivité comparée de la pyridine et du pyrrole :

- Montrer que la pyridine et le pyrrole sont des hétérocycles aromatiques.
- Ceci est-il encore vrai en milieu acide?
- En déduire le comportement de la pyridine et du pyrrole en milieu acide vis-à-vis de la réaction d'acétylation $\{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}, \text{AlCl}_3\}$

☛ **Exercice 4 :** donner les réactifs et les conditions opératoires pour préparer les produits suivants à partir du benzène :



🔴 **Exercice 5 :** indiquer si les réactions suivantes sont possibles ou impossibles. Justifier votre réponse :

- a) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{Br} \xrightarrow{\text{AlBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
- b) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{AlBr}_3} \text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2$ (1,2-dibromocyclohexa-3,5-diène)
- c) $\text{C}_6\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_3\text{COH} \xrightarrow{\text{H}^+} \textit{para}$ -ditertiobutylbenzène
- d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{NO}_2\text{Na} \longrightarrow$  + 
- e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{AlBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$
- f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$
- g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$ 
- h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{INa} \longrightarrow$ 

REVISIONS

Exercice 1 : quels produits obtient-on par addition de ClOH sur le 1-méthylcyclopentène? Sont-ils formés dans des proportions identiques? Justifier en expliquant leur formation.

On rappelle que le mécanisme envisagé est identique à celui de l'addition de dibrome à un alcène et que la liaison chlore-oxygène est polarisée de la façon suivante $\delta^-Cl-OH\delta^+$.

Les produits obtenus sont-ils doués d'activité optique? Justifier.

Exercice 2 : l' α -terpinène, C₁₀H₁₆, est un hydrocarbure qui possède une odeur agréable et qui a été isolé de l'huile de marjolaine. Dans des conditions d'hydrogénation en présence de catalyseur au palladium, l' α -terpinène réagit avec 2 équivalents de dihydrogène pour conduire à un nouvel hydrocarbure de formule brute C₁₀H₂₀.

Dans une réaction avec une solution acide concentrée de KMnO₄, l' α -terpinène conduit à de l'acide oxalique (HO₂C-CO₂H) et à la 6-méthylheptane-2,5-dione.

Proposer une structure pour l' α -terpinène (justifier votre réponse)

(Vous écrirez les équations bilans des réactions impliquées)

Exercice 3 : soit un composé **A** de formule brute C₄H₈.

a) Donner la structure et le nom de tous les hydrocarbures non cycliques répondants à cette formule brute.

b) Le traitement du composé **A** par l'ozone suivi d'une hydrolyse en milieu réducteur conduit à deux produits : une cétone **B** et un aldéhyde **C**.

Déterminer la structure et le nom des composés **A**, **B** et **C**.

c) Si le composé **A** était traité par du permanganate de potassium en solution concentrée et à chaud, quels seraient les produits obtenus ? Justifier votre réponse à l'aide d'une équation de réaction indiquant les différents intermédiaires.

Exercice 4 :

1) le composé hex-3-yne **A** donne par hydrogénation catalytique l'hex-3-ène **B**.

a) Faire une représentation spatiale du composé **B** et de son isomère géométrique **C**, et déterminer leur configuration (Z ou E).

b) Par époxydation en présence de l'acide perbenzoïque, l'alcène **B** conduit à la formation d'un éther oxyde **D** et à l'acide benzoïque **E**. Ecrire l'équation bilan de cette réaction, en précisant la structure de **D** et **E**.

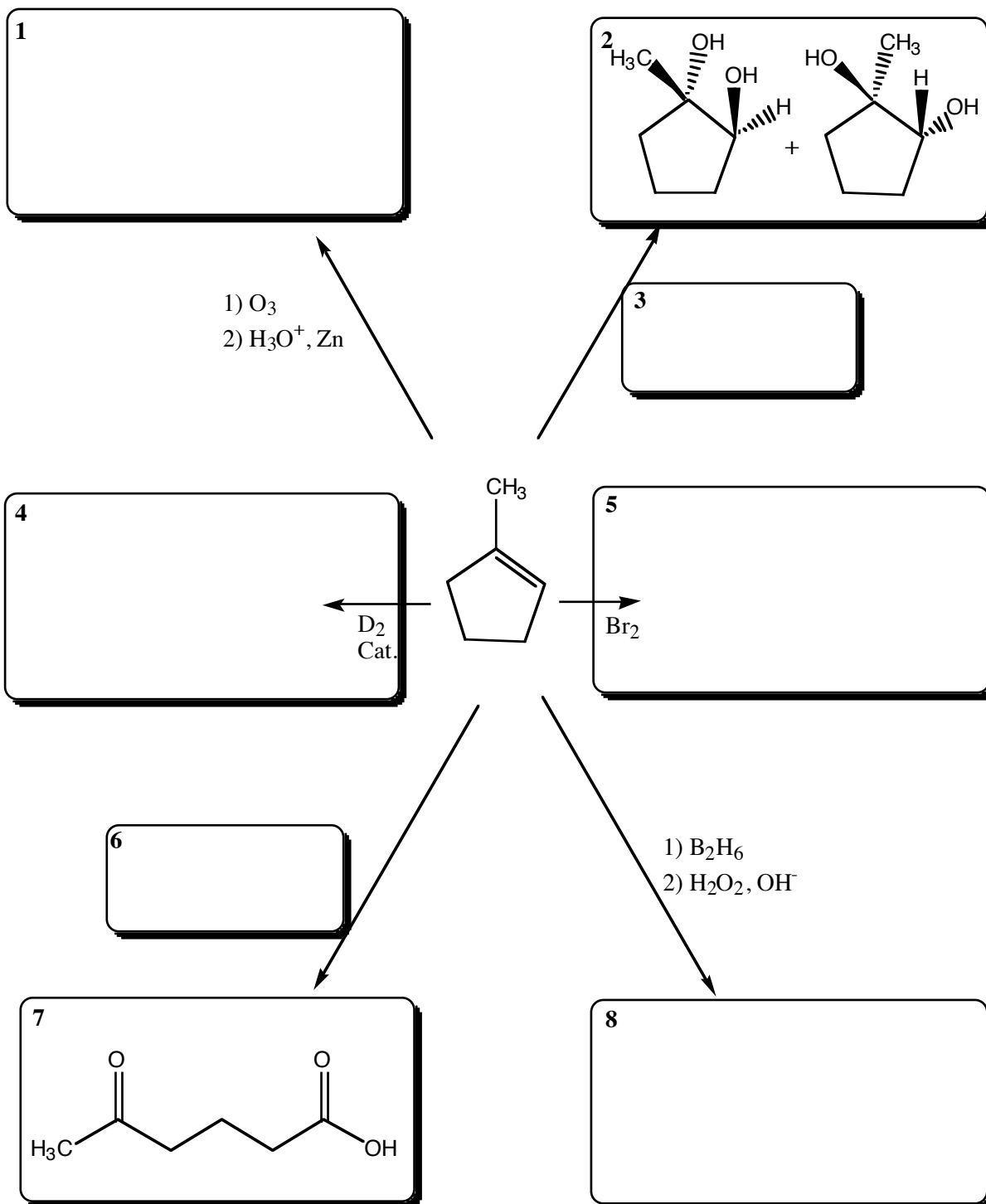
c) L'hydrolyse en milieu acide de **D** conduit à un mélange de deux diols **F** et **G** optiquement actifs. Représenter en perspective (dans l'espace) ces deux produits et écrire le mécanisme de leur formation.

2) En revanche, l'hex-3-ène **B** traité par du permanganate de potassium dilué et froid en milieu alcalin conduit à un seul produit **H** indédoublable.

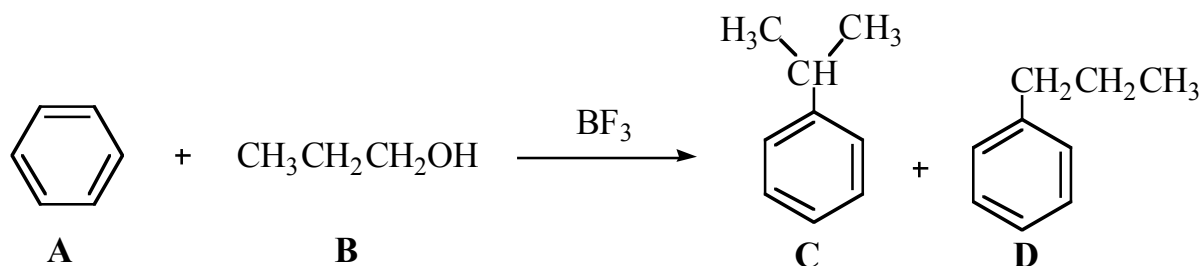
a) Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

b) Expliquer brièvement, à l'aide de sa configuration absolue ou de notions de symétrie, pourquoi le composé **H** est optiquement inactif.

Exercice 5 : compléter les cases 1, 3, 4, 5, 6 et 8 en précisant les réactifs (cases 3 et 6) ou les produits obtenus (cases 1, 4, 5 et 8). Les produits obtenus seront représentés, quand cela sera nécessaire, selon le modèle de la case 2.



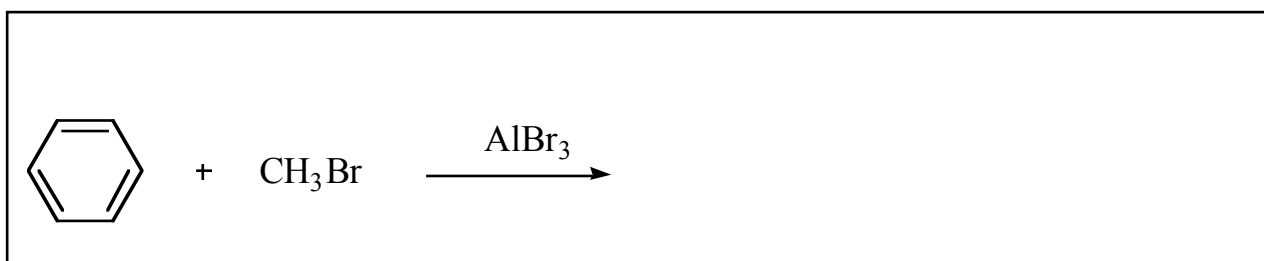
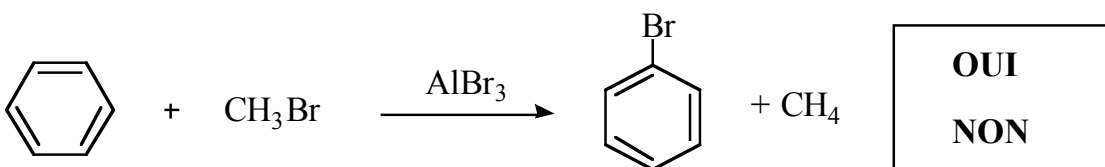
Exercice 6 : le benzène **A** réagit avec le propane-1-ol **B** en présence d'un acide de Lewis (BF_3) pour donner deux composés : l'isopropylbenzène **C** et le propylbenzène **D**.



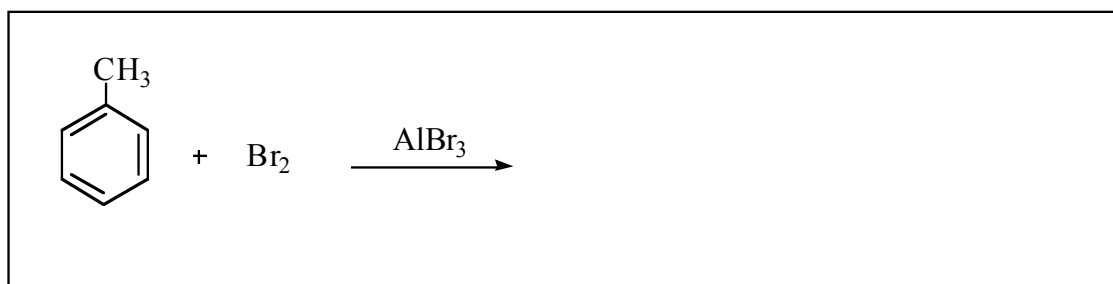
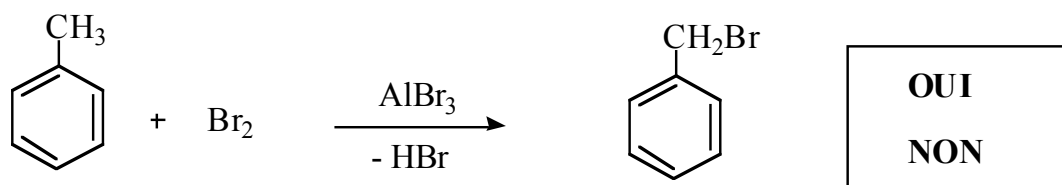
- a) Détailler le mécanisme permettant d'expliquer la formation de **C** et **D**.
 b) Quel sera le produit majoritaire ? Justifier.

Exercice 7 :

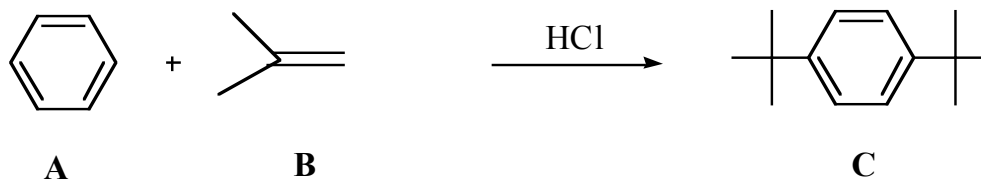
- 1) Les réactions suivantes sont-elles possibles (entourer la bonne réponse). Si la réponse est non, compléter l'équation bilan en indiquant les produits obtenus dans la seconde case disponible.



- b)



- 2) Le benzène **A** réagit avec un large excès d'isobutène **B** en présence d'une petite quantité de HCl pour donner le para-ditertiobutyle **C**.



- a) Ecrire le mécanisme conduisant à la formation de **C**.
- b) Pouvait-on s'attendre à la formation d'un deuxième produit isomère de **C** lors de cette réaction. Si oui, donner sa structure, et expliquer pourquoi il n'est pas obtenu ?

Exercice 8 :

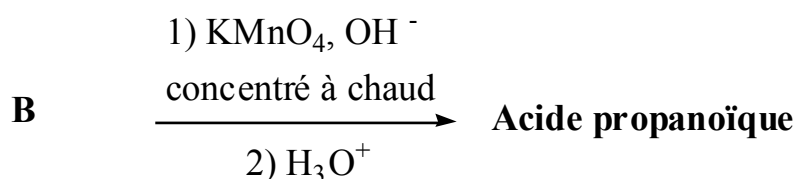
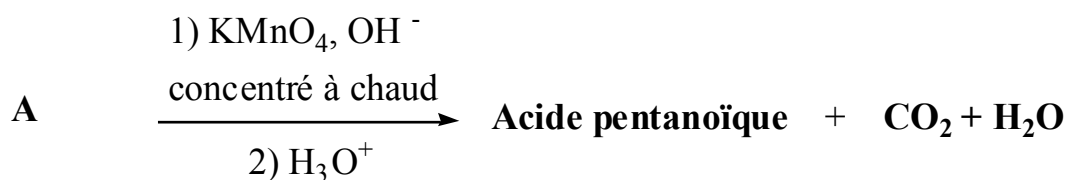
- 1) Deux alcynes **A** et **B** de formule brute C_6H_{10} sont soumis aux réactions a) et b) suivantes :

a) L'hydrogénation catalytique de **A** et de **B** conduit à l'hexane.

b) L'oxydation de **A** et de **B** par le permanganate de potassium concentré à chaud et hydrolyse, conduit aux produits obtenus dans les réactions suivantes :

Déterminer la structure des alcynes **A** et **B**.

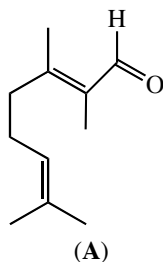
- 2) L'hydratation de l'alcyne **A** en milieu acide conduit à l'hexa-2-one **C**.



Ecrire le mécanisme conduisant à la formation de **C**.

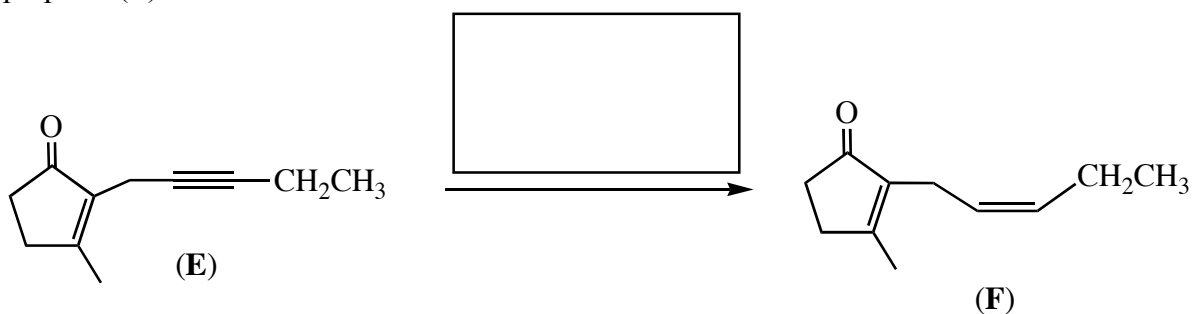
Exercice 9 :

- a) Le traitement du composé (**A**) par l'ozone suivi d'une hydrolyse en milieu réducteur conduit à une cétone (**B**), au 4-oxopentanal (**C**) et au 2-oxopropanal (**D**).

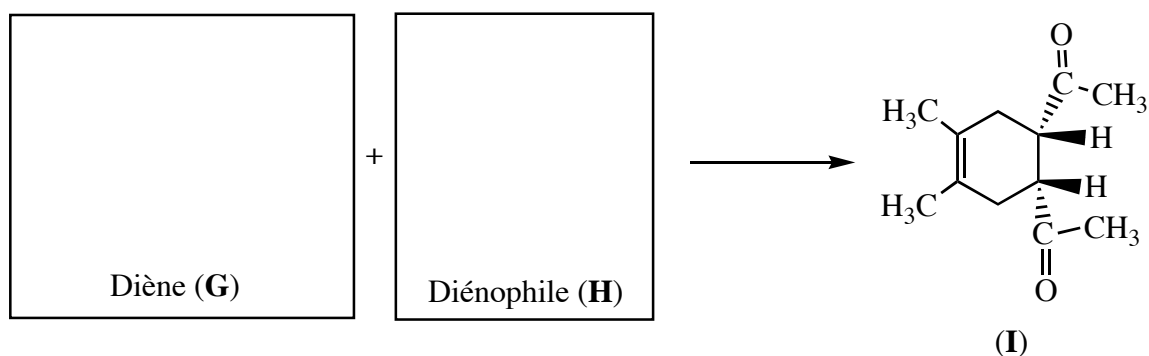


Déterminer la structure de (B), (C) et (D).

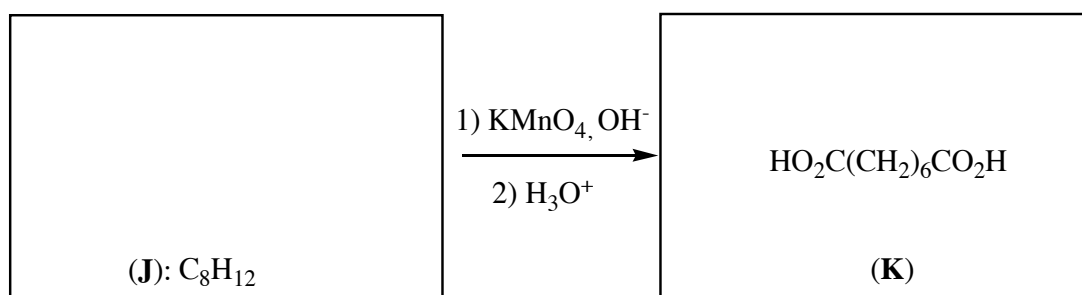
b) La *cis*-Jasmone (F) est un constituant d'un important parfum. Ce composé est préparé à partir du composé (E). Compléter la case ci-dessous en précisant les réactifs nécessaires pour préparer (F).



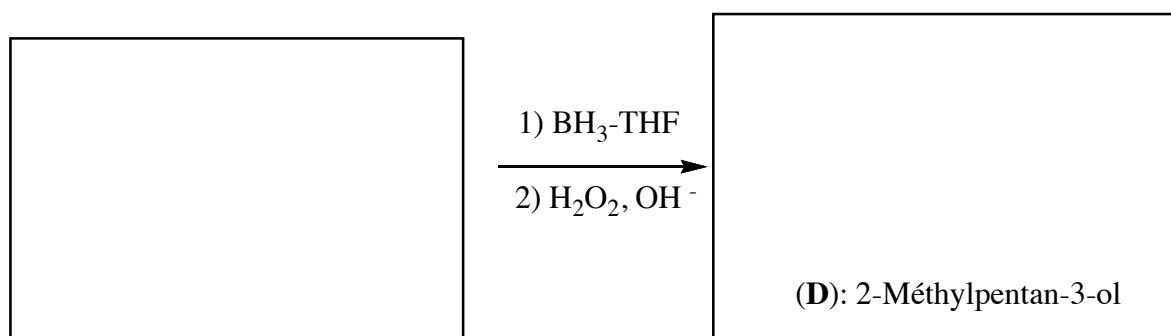
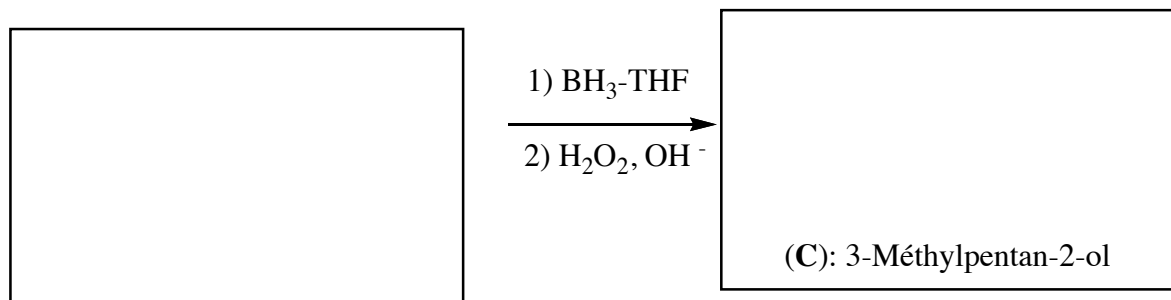
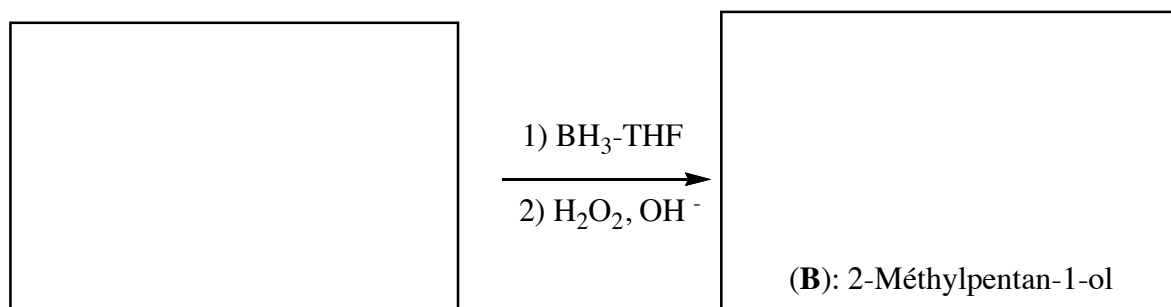
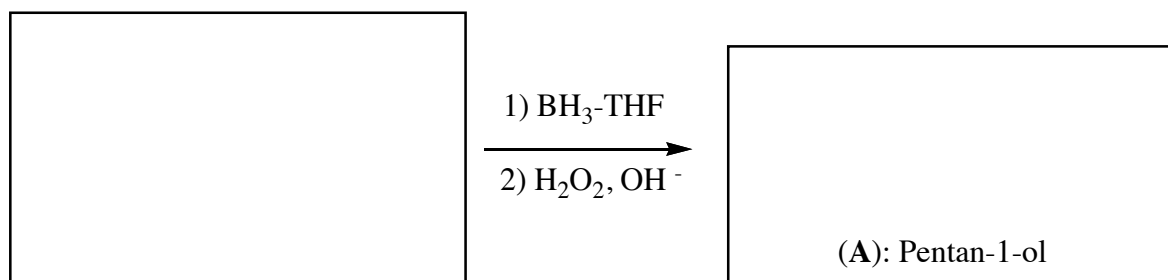
c) Le composé (I) ci-dessous est préparé par réaction de Diels-Alder entre le diène (G) et le diénophile (H). Déterminer la structure de (G) et (H).



d) Le traitement d'un composé cyclique (J) de formule brute C_8H_{12} par le permanganate de potassium en milieu basique concentré et à chaud conduit à la formation du composé (K). Déterminer la structure de (J).



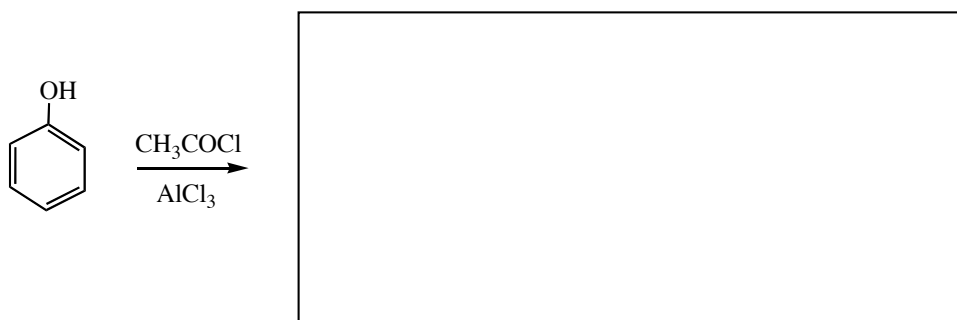
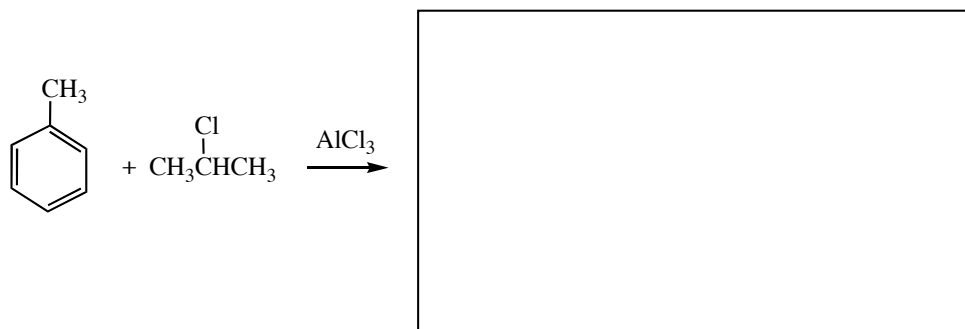
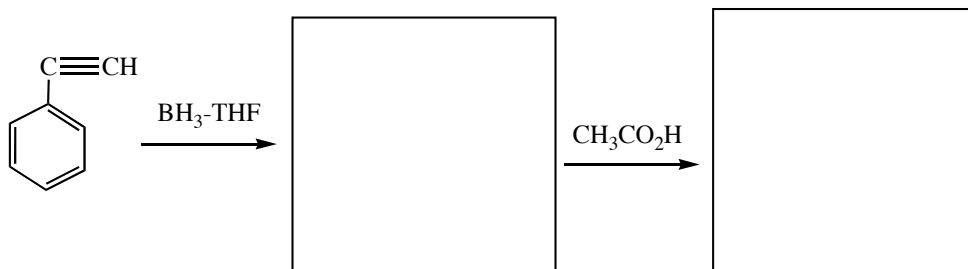
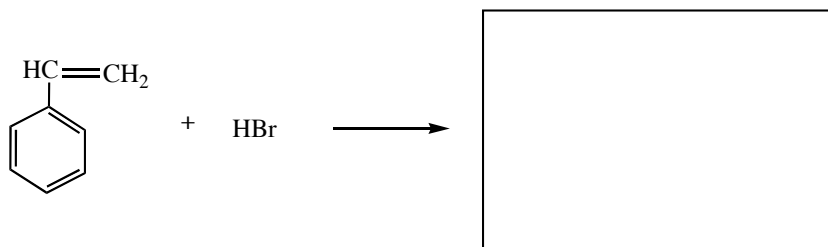
Exercice 10 : Déterminer la structure des alcools (A), (B), (C), (D) et celle des alcènes appropriés pour préparer ces alcools par réaction d'hydroboration puis oxydation, en présence de $\text{BH}_3\text{-THF}$ et de H_2O_2 en milieu alcalin.



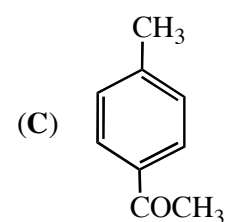
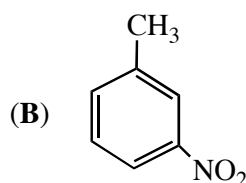
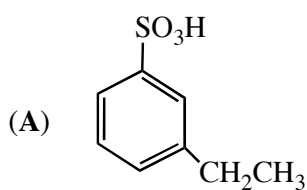
Exercice 11 : a) Quel est le nom et la structure des deux produits (A) et (B) susceptible de se former lors de l'addition-1,4 de HCl sur le 2-méthylbuta-1,3-diène, (A) étant le produit majoritaire.

b) Le composé (A) étant obtenu majoritairement, justifier ce résultat à l'aide du mécanisme de réaction, en insistant particulièrement sur la stabilité des carbocations intermédiaires.

Exercice 12 : compléter les réactions suivantes :



Exercice 13 : Proposer un mécanisme détaillé permettant de préparer les composés (A), (B) et (C) ci-dessous, à partir du benzène et en présence des réactifs suivants : BrCH_3 , BrCH_2CH_3 , CH_3COBr , HNO_3 , H_2SO_4 , oléum, AlBr_3 .



Exercice 14 : le 3-éthylpentane (**A**) est placé sous rayonnement en présence de dichlore. Cette réaction conduit à un mélange de plusieurs produits monochlorés.

- 1) Quel est le nom de cette réaction ?
- 2) Donnez la structure et le nom des produits.
- 3) Ecrire le mécanisme de cette réaction pour l'un des produits.
- 4) Expliquez l'ordre de réactivité de (**A**), conduisant aux différents produits.

Exercice 15 : on s'intéresse à l'oxydation du pentane en eau et dioxyde de carbone.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
- 2) Sachant que le mécanisme de cette réaction présente un intermédiaire réactionnel (**I**) et que la réaction est exothermique, donnez le diagramme énergétique **détaillé** de la réaction en précisant toutes les espèces chimiques.
Donnez les définitions des grandeurs physiques relatives à ce diagramme.

Exercice 16 : l'action du dicyclohexylborane R_2BH (**R** = **cyclohexyl**) sur le 1-méthylcyclohexène conduit aux composés énantiomères (**A1**) et (**A2**).

1. De quel type de réaction s'agit-il (substitution, addition, élimination...)?
2. Donner le nom et l'équation bilan de cette réaction en identifiant (**A1**) et (**A2**).
3. A l'aide du mécanisme, justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de cette réaction.
4. L'oxydation de (**A1**) et (**A2**) par H_2O_2 en milieu basique fournit les énantiomères (**B1**) et (**B2**). Donner la structure de (**B1**) et (**B2**) ainsi que la configuration de leurs carbones asymétriques, en respectant leur stéréochimie
5. Quels produits (**C1**) et (**C2**) obtiendrait-on par hydratation du 1-méthylcyclohexène en catalyse acide (H_2SO_4) ? Donner leurs formules développées planes et Justifier à l'aide du mécanisme, sachant que (**C1**) est le produit majoritaire.
6. Le traitement du 1-méthylcyclohexène par l'ozone suivi d'hydrolyse en milieu réducteur conduit au composé (**D**). Déterminer la structure de (**D**) et donner son nom.
7. En revanche, lorsque le 1-méthylcyclohexène est traité par du permanganate de potassium concentré et chaud en milieu acide, on obtient un composé (**E**). Donner la structure de (**E**).
8. Le même alcène (1-méthylcyclohexène) traité avec du permanganate de potassium à basse température conduit à deux composés (**F1**) et (**F2**). Donner la structure de (**F1**) et (**F2**) ainsi que la configuration absolue des carbones asymétriques.